

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-050496

(43)Date of publication of application : 05.03.1987

---

(51)Int.Cl.

C25D 11/36

---

(21)Application number : 60-188505

(71)Applicant : NIPPON KOKAN KK <NKK>  
NIPPON PARKERIZING CO LTD

(22)Date of filing : 29.08.1985

(72)Inventor : ATAYA TAKESHI  
YAMASHITA MASAOKI  
TAJIRI YASUHISA  
KOIZUMI SOEI  
SANO YOSHIHIDE  
OKANO YASUHIRO

---

(54) ELECTROLYTIC TREATMENT OF METALLIC MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To form a film having excellent bare corrosion resistance, corrosion resistance after painting and paint adhesiveness on the surface of a steel sheet and various plated steel sheets by subjecting said steel sheets to an electrolytic treatment in an electrolyte contg. specific metallic ions and orthophosphoric acid.

CONSTITUTION: The steel sheet, stainless steel sheet, galvanized steel sheet, etc., are immersed in the electrolyte having the following compsn. and are subjected to the cathode electrolytic treatment or superposed electrolytic treatment. The liquid prepd. by adding a water soluble salt of metals of at least one kind among Ca, Sr, Ba, Zn, Ti, Zr, Sn, Sb, Mn, Co, Ni and Cu to an aq. soln. of the orthophosphoric acid having 1.5W6pH at 1W100g/l concn. so as to contain said salt at 0.1W50g/l in the form of the metallic ions is used as the electrolyte. The electrolytic treatment is executed at 0.5W50A/dm<sup>2</sup> current density in the electrolyte kept at an ordinary temp. W90°C. The film having the excellent bare corrosion resistance, the corrosion resistance after painting and the paint adhesiveness is formed at 0.05W10g/m<sup>2</sup> quantity on the surface of the steel sheet to be treated.

---

LEGAL STATUS

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-50496

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 25 D 11/36

識別記号 庁内整理番号  
7141-4K

⑭ 公開 昭和62年(1987)3月5日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全7頁)

⑮ 発明の名称 金属材料の電解処理方法

⑯ 特 願 昭60-188505

⑰ 出 願 昭60(1985)8月29日

- ⑱ 発 明 者 安 谷 屋 武 志 横浜市港南区港南台9-3-11
- ⑲ 発 明 者 山 下 正 明 川崎市宮前区宮前平2-3-3 宮前平ヒルズ107号
- ⑳ 発 明 者 田 尻 泰 久 横浜市鶴見区下末吉5丁目12 日本鋼管社宅1-406
- ㉑ 発 明 者 小 泉 宗 栄 東京都大田区池上3-14-13 日東ビル301
- ㉒ 発 明 者 佐 野 芳 秀 八千代市大字米本2332-11
- ㉓ 発 明 者 岡 野 泰 裕 市川市本北方1-27-3 日本パーカラライジング株式会社  
市川寮
- ㉔ 出 願 人 日本鋼管株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号
- ㉕ 出 願 人 日本パーカラライジング株式会社 東京都中央区日本橋1丁目15番1号
- ㉖ 代 理 人 弁理士 潮谷 奈津夫 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

金属材料の電解処理方法

2. 特許請求の範囲

(1) Ca, Sr, Ba, Zn, Ti, Zr, Sn, Sb, Mn, Co,

Ni および Cu からなる群から選んだ少なくとも1種の0.1~50g/lの金属イオンと、1~100g/lのオルソリン酸とからなる電解処理液を使用して、金属材料の表面を電解処理し、その表面に、0.05~10g/m<sup>2</sup>の量の、裸耐食性、塗装後の耐食性および塗料密着性の優れた皮膜を形成すること<sup>(注)</sup>特徴とする金属材料の電解処理方法。

(2) Ca, Sr, Ba, Zn, Ti, Zr, Sn, Sb, Mn, Co,

Ni および Cu からなる群から選んだ少なくとも1種の0.1~50g/lの金属イオンと、1~100g/lのオルソリン酸とからなる電解処理液を使用して、金属材料の表面を電解処理し、次いで、100~800

°Cの温度範囲で加熱することにより、金属材料の表面に、0.05~10g/m<sup>2</sup>の量の、裸耐食性、塗装後の耐食性および塗料密着性の優れた皮膜を形成することを特徴とする金属材料の電解処理方法。

(3) 電解処理液のpH値が1.5~6の範囲内であることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項または第(2)項に記載の金属材料の電解処理方法。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の技術分野〕

この発明は、金属材料の表面に、裸耐食性、塗装後の耐食性および塗料密着性に優れた皮膜を形成するための、金属材料の電解処理方法に関するものである。

〔従来技術とその問題点〕

金属材料の防食または塗装下地のために、金属材料の表面にりん酸塩処理またはクロメート処理を施すことが従来から行なわれている。しかしながら、従来のりん酸塩処理またはクロメート処理によつては、金属材料の表面に、裸耐食性、塗装

後の耐食性および塗料密着性のすべてが優れた皮膜を形成することはできなかつた。

例えば、通常の反応型りん酸塩処理による皮膜が形成された金属材料は、塗装後の耐食性および塗料密着性に優れているが、形成された皮膜がりん酸と下地金属との溶解反応によるものであるため、溶解反応の不十分な個所に皮膜の形成されないいわゆる Pore部が残り、このために裸耐食性が劣る。

従つて、このような反応型りん酸塩処理の施された金属材料は、塗装が施されるまでの間の錆の発生を防止するために、通常メーカーにおいてその表面にクロメート処理液を塗布しなければならず、しかも、このようなクロメート処理は、生産性上の制約から、電気亜鉛メッキ鋼板または溶融亜鉛メッキ鋼板に限られているのが実情である。

クロメート処理として、反応型クロメート処理、塗布型クロメート処理および電解型クロメート処理が知られている。しかしながら、反応型クロメート処理および塗布型クロメート処理の施された

上記のりん酸塩水溶液中に、苛性ソーダ、苛性カリ、アンモニア、有機アミン等を添加すると、形成された皮膜中に、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、有機アミン等が取り込まれる結果、塗料密着性が劣化する問題を有している。

(2) アルミニウムイオンを含有する酸性りん酸溶液を用いて、金属材料を化成処理または電解処理することにより、耐食性および塗装下地性の優れた皮膜を金属材料の表面に形成する方法。(特公昭53-6945号)

上記方法は、塗装後の耐食性が十分ではない問題を有している。

(発明の目的)

従つて、この発明の目的は、金属材料の表面に、裸耐食性、塗装後の耐食性および塗料密着性に優れた皮膜を形成するための、金属材料の電解処理方法を提供することにある。

本発明者等は、前述した問題を解決すべく鋭意研究を重ねた。その結果、Ca, Sr, Ba, Zn, Ti, Zr, Sn, Sb, Mn, Co, Ni および Cu からなる群か

金属材料は、裸耐食性に優れているが、塗装後の耐食性および塗料密着性が経時的に劣化する問題を有している。電解型クロメート処理の施された金属材料は、塗装後の耐食性および塗料密着性に優れているが、裸耐食性特に皮膜に疵がついた場合の裸耐食性に劣る問題を有している。

上述した問題を解決する方法として、例えば下記のような方法が知られている。

(1) アルカリ土類金属およびチタン属の群から選ばれた1種または2種以上の縮合りん酸塩を主成分とするりん酸塩水溶液を用いて、金属材料の表面を陰極電解処理することにより、耐食性、耐熱性、潤滑性および塗料密着性の優れた皮膜を金属材料の表面に形成する方法。(特公昭52-30938号)

上記方法は、りん酸塩水溶液に用いられるピロりん酸塩、メタりん酸塩およびウルトラりん酸塩が酸性領域で加水分解反応を起こし、電解液として不安定なため、形成された皮膜の性能も不安定である問題を有している。また、pH調整のために、

ら選んだ少なくとも1種の0.1~50g/lの金属イオンと、1~100g/lのオルソりん酸とからなる処理液を用いて、金属材料の表面を電解処理すれば、裸耐食性、塗装後の耐食性および塗料密着性に優れた皮膜が安定して得られることを知見した。

(発明の概要)

この発明は、上記知見に基いてなされたものであつて、Ca, Sr, Ba, Zn, Ti, Zr, Sn, Sb, Mn, Co, Ni および Cu からなる群から選んだ少なくとも1種の0.1~50g/lの金属イオンと、1~100g/lのオルソりん酸とからなる電解処理液を使用して、金属材料の表面を電解処理し、次いで、必要に応じて100~800℃の温度範囲で加熱することにより、金属材料の表面に、裸耐食性、塗装後の耐食性および塗料密着性の優れた皮膜を形成することに特徴を有するものである。

(発明の構成)

この発明において、金属材料の表面に皮膜を形成するための電解処理液は、Ca, Sr, Ba, Zn, Ti,

Zr, Sn, Sb, Mn, Co, Ni および Cu からなる群から選んだ少なくとも1種の金属イオンを、オルソリン酸の水溶液に添加し溶解することによつて調製される。前記金属イオンは、酸化物、炭酸塩、水酸化物等の形で添加するか、または、りん酸塩、りん酸一水素塩、りん酸二水素塩等のりん酸化合物として添加する。なお、りん酸二水素塩の中には、例えば  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$  のようにオルソリン酸を含み、水に溶解することによつて処理液を得ることができるものもある。

前記金属イオンの濃度は、 $0.1 \sim 50 \text{ g/l}$  の範囲内とすべきである。即ち、前記金属イオンの濃度が  $0.1 \text{ g/l}$  未満では、皮膜の電着効率が悪く従つて耐食性の優れた皮膜を形成することができず、一方、前記金属イオンの濃度が  $50 \text{ g/l}$  を超えても、耐食性能により以上の向上が認められず、金属イオンを無駄に消費するだけであり、不経済である。金属イオンの好ましい濃度は  $1 \sim 25 \text{ g/l}$  である。

オルソリン酸の濃度は、 $1 \sim 100 \text{ g/l}$  とすべ

モル比で  $1 : 1.5 \sim 1 : 10$ , 好ましくは、 $1 : 2 \sim 1 : 3.5$  である。前記最適比率が  $1 : 1.5$  未満では金属の溶解が不十分となり、耐食性および密着性の優れたりん酸皮膜が得られない問題が生じ、一方、前記最適比率が  $1 : 10$  を超えると、金属の溶解が多くなり、満足できるりん酸皮膜が生成されない問題が生ずる。

また、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニウム水等のアルカリや、硫酸、硝酸、塩酸等の酸を添加することによつて、pH値を調整してはならない。

この発明においては、上述した処理液を使用し、金属材料の表面を電解処理するものであるが、この電解処理は、陰極電解処理または電置電解処理が有効である。例えば陰極電解処理を行なった場合には、電解処理液中のカチオンを主成分とする正りん酸塩  $\text{M}(\text{II})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  または  $\text{M}(\text{II})\text{PO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  の非晶質または非晶質に近い、Pore のま

つたくない皮膜が形成される。

電解処理に当つての電流密度は、 $0.5 \sim 50 \text{ A/dm}^2$

きである。即ち、オルソリン酸の濃度が  $1 \text{ g/l}$  未満では、処理液の電導度が低く従つて電解処理を十分に行なうことができず、一方、オルソリン酸の濃度が  $100 \text{ g/l}$  を超えても、皮膜の形成性能により以上の向上が認められず、オルソリン酸を無駄に消費するだけであり不経済である。オルソリン酸の好ましい濃度は  $2 \sim 50 \text{ g/l}$  である。

電解処理液のpH値は、 $1.5 \sim 6$  であることが好ましい。pH値が  $1.5$  未満では酸濃度が高くなり過ぎるため、電解で形成された皮膜の溶解が激しく、皮膜の形成効率が著しく低下し、一方、pH値が  $6$  を超えると、Cu, Sr, Ba, Zn, Ti, Zr, Sn, Sb, Mn, Co, Ni および Cu がイオンとして存在しなくなる。最適なpH値は、 $2.0 \sim 5.0$  である。

pH値は、Cu, Sr, Ba, Zn, Ti, Zr, Sn, Sb, Mn, Co, Ni および Cu がイオンとして存在するに足りるオルソリン酸の量によつて決定されるべきであり、必要以上にオルソリン酸を添加してはならない。

前記金属イオンとオルソリン酸との最適比率は

であることが好ましい。電流密度が  $0.5 \text{ A/dm}^2$  未満では皮膜生成に時間がかかり過ぎて不経済であり、一方、電流密度が  $50 \text{ A/dm}^2$  を超えると水素ガスが多量に発生する結果、形成された皮膜がポラスで且つ粗雑になり、満足する性能の皮膜が得られない。最適な電流密度は  $1.0 \sim 20 \text{ A/dm}^2$  である。

電解処理時間は、電流密度、電解液の濃度および温度等の条件によつて異なるが、 $1 \sim 120$  秒間で所望の皮膜を形成することができる。

処理液の温度は、常温  $\sim 90^\circ\text{C}$  の範囲内、特に常温  $\sim 70^\circ\text{C}$  の範囲内であることが好ましい。即ち、処理液の温度を常温未満にすると、冷却のための設備が必要となるため不経済であり、一方、処理液の温度が  $90^\circ\text{C}$  を超えると、水の蒸発が激しく、スケールが発生しやすくなる問題が生じ、連続操業が困難になる。

上述の電解処理によつて、金属材料の表面に形成される皮膜の付着量は、 $0.05 \sim 10 \text{ g/m}^2$  の範囲内に限定すべきである。皮膜の付着量が  $0.05 \text{ g/m}^2$

未満では十分な裸耐食性および塗装後の耐食性が得られず、一方、前記付着量が $10\text{g}/\text{m}^2$ を超えると皮膜の加工性が劣化するため、十分な塗料密着性が得られない。最適な皮膜付着量は $0.2\sim 2\text{g}/\text{m}^2$ である。

この発明においては、上述のようにして電解処理後、水洗し次いで乾燥することにより、所望の皮膜を形成することができるが、更に、このようにして形成された皮膜を $100\sim 800^\circ\text{C}$ の温度範囲で加熱すれば、より健全な皮膜を形成することができる。加熱温度が $100^\circ\text{C}$ 未満では、上記作用に所望の効果が得られず、一方、加熱温度が $800^\circ\text{C}$ を超えると下地金属との熱膨張率の差により皮膜にクラックが発生し、裸耐食性が劣化する問題が生ずる。

皮膜の加熱は、電熱炉、赤外線加熱炉、熱風炉等、どのような手段で行なつてもよい。なお、加熱に際しての雰囲気は、酸化性、還元性、不活性のいずれでもよい。なお、加熱に当りもし皮膜にピンホール等の欠陥があると素地が酸化するおそ

食性の向上効果は著しい。なお、この発明の方法により形成された皮膜の表面に、りん酸塩処理、クロマト処理等の公知の後処理を施すときは、防食性能を一段と向上させることができる。

## 〔発明の実施例〕

## 実施例1

厚さ $0.6\text{mm}$ 、大きさ $150\times 50\text{mm}$ の冷延鋼板の試験片を、 $30\text{g}/\ell$ のオルソ珪酸ソーダ溶液で電解脱脂し、水洗し、次いで、 $20\text{g}/\ell$ の硫酸溶液で電解酸洗し、水洗した。次いで、下記の条件により陰極電解処理を施し、その表面に $1.1\text{g}/\text{m}^2$ の量の皮膜が形成された供試体を調製した。

## (1) 処理液の組成

炭酸カルシウム： $5\text{g}/\ell$

オルソりん酸： $10\text{g}/\ell$

(2) 処理液pH値： $2.81$

(3) 処理液温度： $40^\circ\text{C}$

(4) 電流密度： $5\text{A}/\text{dm}^2$

(5) 電解時間： $10$ 秒

## 実施例2

れが生ずるので、窒素ガス、アルゴンガス、窒素・アルゴン混合ガスのような不活性雰囲気、または、水素ガス、窒素・水素混合ガス、アルゴン・水素混合ガス、窒素・アルゴン・水素混合ガス等の還元性雰囲気とすることが好ましい。

加熱時間は、皮膜形成が完全に行なわれるに足る範囲であればよく、 $1\sim 120$ 秒、特に $5\sim 60$ 秒の範囲内であることが好ましい。加熱温度が高いほど加熱時間は短くてよい。

この発明の方法は、鋼板、ステンレス鋼板等の鋼材および、亜鉛メッキ鋼板、亜鉛合金メッキ鋼板、アルミメッキ鋼板、アルミ合金メッキ鋼板、クロムメッキ鋼板、錫メッキ鋼板、錫合金メッキ鋼板、ニッケルメッキ鋼板、マンガンメッキ鋼板、マンガン合金メッキ鋼板等のメッキ鋼板に対して施すことができ、その表面に、裸耐食性、塗装後の耐食性および塗料密着性の優れた、下地と強固に結合した皮膜を、極めて短時間に形成することができる。特に、鋼板、亜鉛メッキ鋼板、亜鉛合金メッキ鋼板に対する裸耐食性および塗装後の耐

実施例1の条件により皮膜を形成した後、 $\text{H}_2$ ガス $7\%$ 、 $\text{N}_2$ ガス $93\%$ の雰囲気中で、 $400^\circ\text{C}$ の温度により $60$ 秒間加熱し、供試体を調製した。

## 実施例3

実施例1の条件により皮膜を形成した後、 $\text{H}_2$ ガス $7\%$ 、 $\text{N}_2$ ガス $93\%$ の雰囲気中で、 $700^\circ\text{C}$ の温度により $30$ 秒間加熱し、供試体を調製した。

## 実施例4

実施例1と同様の前処理を施した後、下記の条件により陰極電解処理を施し、その表面に $1.5\text{g}/\text{m}^2$ の量の皮膜が形成された供試体を調製した。

## (1) 処理液の組成

炭酸ストロンチウム： $5\text{g}/\ell$

オルソりん酸： $10\text{g}/\ell$

(2) 処理液pH値： $2.36$

(3) 処理液温度： $40^\circ\text{C}$

(4) 電流密度： $5\text{A}/\text{dm}^2$

(5) 電解時間： $10$ 秒

## 実施例5

実施例4の条件により皮膜を形成した後、 $\text{H}_2$ ガ

ス7%、N<sub>2</sub>ガス93%の雰囲気中で、300℃の温度により30秒間加熱し、供試体を調製した。

## 実施例6

実施例4の条件により皮膜を形成した後、H<sub>2</sub>ガス7%、N<sub>2</sub>ガス93%の雰囲気中で、700℃の温度により10秒間加熱し、供試体を調製した。

## 実施例7

実施例1と同様の前処理を施した後、下記の条件により陰極電解処理を施し、その表面に0.70g/m<sup>2</sup>の量の皮膜が形成された供試体を調製した。

## (1) 処理液の組成

炭酸亜鉛 : 5g/l

オルソリン酸 : 10g/l

(2) 処理液pH値 : 2.63

(3) 処理液温度 : 40℃

(4) 電流密度 : 4 A/dm<sup>2</sup>

(5) 電解時間 : 10秒

## 実施例8

実施例7の条件により皮膜を形成した後、H<sub>2</sub>ガス7%、N<sub>2</sub>ガス93%の雰囲気中で、300℃の

(2) 処理液pH値 : 2.47

(3) 処理液温度 : 40℃

(4) 電流密度 : 5 A/dm<sup>2</sup>

(5) 電解時間 : 10秒

## 比較例1

実施例1と同様の前処理を施した後、下記の条件により陰極電解処理を施し、その表面に0.03g/m<sup>2</sup>の量の皮膜が形成された供試体を調製した。

## (1) 処理液の組成

炭酸カルシウム : 5g/l

オルソリン酸 : 10g/l

(2) 処理液pH値 : 2.81

(3) 処理液温度 : 40℃

(4) 電流密度 : 5 A/dm<sup>2</sup>

(5) 電解時間 : 0.5秒

## 比較例2

実施例1と同様の前処理を施した後、下記の条件により陰極電解処理を施し、その表面に12.5g/m<sup>2</sup>の量の皮膜が形成された供試体を調製した。

## (1) 処理液の組成

温度により60秒間加熱し、供試体を調製した。

## 実施例9

実施例1と同様の前処理を施した後、下記の条件により陰極電解処理を施し、その表面に1.2g/m<sup>2</sup>の量の皮膜が形成された供試体を調製した。

## (1) 処理液の組成

炭酸マンガン : 10g/l

オルソリン酸 : 20g/l

(2) 処理液pH値 : 3.34

(3) 処理液温度 : 40℃

(4) 電流密度 : 2 A/dm<sup>2</sup>

(5) 電解時間 : 10秒

## 実施例10

実施例1と同様の前処理を施した後、下記の条件により陰極電解処理を施し、その表面に1.6g/m<sup>2</sup>の量の皮膜が形成された供試体を調製した。

## (1) 処理液の組成

リン酸二水素カルシウム : 10g/l

オルソリン酸 : 8g/l

炭酸ストロンチウム : 4g/l

炭酸カルシウム : 5g/l

オルソリン酸 : 10g/l

(2) 処理液pH値 : 2.81

(3) 処理液温度 : 40℃

(4) 電流密度 : 30 A/dm<sup>2</sup>

(5) 電解時間 : 30秒

## 比較例3

実施例1の条件により皮膜を形成した後、H<sub>2</sub>ガス7%、N<sub>2</sub>ガス93%の雰囲気中で、1000℃の温度により30秒間加熱し、供試体を調製した。

## 比較例4

実施例1と同様の前処理を施した後、下記の条件により陰極電解処理を施し、その表面に2.4g/m<sup>2</sup>の量の皮膜が形成された供試体を調製した。

## (1) 処理液の組成

75%りん酸 : 39.2g/l

硝酸アルミニウム : 11.3g/l

塩素酸ナトリウム : 1.1g/l

(2) 処理液pH値 : NaOHで2.55に調整

(3) 処理液温度 : 70℃

(4) 電流密度 :  $5 \text{ A/dm}^2$

(5) 電解時間 : 30 秒

#### 比較例 5

実施例 1 と同様の前処理を施した後、下記の条件により陰極電解処理を施し、次いで、 $\text{H}_2$  ガス 7 %、 $\text{N}_2$  ガス 93 % の雰囲気中で  $180^\circ\text{C}$  の温度で 10 秒間加熱し、その表面に  $1.1 \text{ g/m}^2$  の量の皮膜が形成された供試体を調製した。

#### (1) 処理液の組成

ピロりん酸 :  $20 \text{ g/l}$

ピロりん酸カルシウム :  $20 \text{ g/l}$

(2) 処理液 pH 値 : KOH で 2.70 に調整

(3) 処理液温度 :  $20^\circ\text{C}$

(4) 電流密度 :  $2 \text{ A/dm}^2$

(5) 電解時間 : 10 秒

#### 比較例 6

実施例 1 と同じ大きさの試験片を、PCN364S の処理液 (日本パーカライジング社製) で脱脂し次いで水洗した後、Bt139 の処理液 (日本パーカライジング社製) によりりん酸亜鉛処理し次い

食性を評価した。評価基準は、次の通りである。

◎ : 錆が発生しなかつた場合

○ : 錆の発生が 4 % 以内の場合

△ : 錆の発生が 5 ~ 9 % の場合

× : 錆の発生が 10 ~ 50 % の場合

×× : 錆の発生が 51 % 以上の場合

#### (2) 塗装後の耐食性試験

供試体の表面にメラミンアルキッド系塗料を塗装し、 $30 \mu\text{m}$  の厚さの塗膜を形成した。次いで、このようにして形成された塗膜に、素地に達するまでクロスカットを入れた。このクロスカットの入った供試体に対し、JIS Z 2371 に規定された塩水噴霧試験 (SST) を 120 時間実施した後、クロスカット部に接着テープを貼り次いでこれを剝がした。そして、クロスカット部からの塗膜の片側の平均剥離巾を調べた。

#### (3) 塗料密着性試験

供試体の表面にメラミンアルキッド系塗料を塗装し、 $30 \mu\text{m}$  の厚さの塗膜を形成した。次いで、このようにして塗膜の形成された供試体に対し、

で水洗することによつて、 $1.8 \text{ g/m}^2$  の量のりん酸塩皮膜を有する供試体を調製した。

#### 比較例 7

実施例 1 と同じ大きさの試験片を、PCN364S の処理液で脱脂し次いで水洗した後、Bt1077 の処理液 (日本パーカライジング社製) によりりん酸鉄処理し、次いで水洗後、Pn60 の処理液 (日本パーカライジング社製) でクロメート処理し、 $0.4 \text{ g/m}^2$  のりん酸塩皮膜と、 $5.0 \text{ mg/m}^2$  のクロメート皮膜を有する供試体を調製した。

上述のようにして調製した本発明の実施例 1 ~ 10 の供試体および比較例 1 ~ 7 の供試体について、裸耐食性、塗装後の耐食性および塗料密着性を、以下に述べる性能試験によつて評価し、その結果を、各供試体の処理液の組成、電解条件、皮膜付着量および加熱条件と共に第 1 表に示した。

#### (1) 裸耐食性試験

JIS Z 2371 に規定された塩水噴霧試験 (SST) を 5 時間実施した後の錆の発生割合によつて裸耐

第 1 表

| 施 例         | 処理液の組成   | 電 解 条 件                      |            | 皮膜付着量<br>[g/m <sup>2</sup> ]     | 加熱条件        | 裸耐<br>食性 | 塗装後耐食性<br>片側剝離巾<br>[mm] | 塗 料 密 着 性 |                              |
|-------------|--|------------------------------|------------|----------------------------------|-------------|----------|-------------------------|-----------|------------------------------|
|             |  | 電流密度<br>[A/dm <sup>2</sup> ] | 時 間<br>[秒] |                                  |             |          |                         | ゴパン目      | ゴパン目<br>エリクセン5 <sub>BR</sub> |
| 実<br>施<br>例 | 1 オルソリン酸 10g/l, 炭酸カルシウム5g/l                          | 5                            | 10         | 1.1                              | -           | ◎        | 1.0                     | 100/100   | 100/100                      |
|             | 2 "  | 5                            | 10         | 1.1                              | 400°C, 60秒  | ○        | 0.8                     | 100/100   | 100/100                      |
|             | 3 "  | 5                            | 10         | 1.1                              | 700°C, 30秒  | ○        | 0.8                     | 100/100   | 100/100                      |
|             | 4 オルソリン酸 10g/l, 炭酸ストロンチウム5g/l                        | 5                            | 10         | 1.5                              | -           | ◎        | 1.0                     | 100/100   | 100/100                      |
|             | 5 "  | 5                            | 10         | 1.5                              | 300°C, 30秒  | ○        | 0.8                     | 100/100   | 100/100                      |
|             | 6 "  | 5                            | 10         | 1.5                              | 700°C, 10秒  | ○        | 0.8                     | 100/100   | 100/100                      |
|             | 7 オルソリン酸 10g/l, 炭酸亜鉛 5g/l                            | 4                            | 10         | 0.7                              | -           | △        | 1.5                     | 100/100   | 100/100                      |
|             | 8 "  | 4                            | 10         | 0.7                              | 300°C, 60秒  | ○        | 1.2                     | 100/100   | 100/100                      |
|             | 9 オルソリン酸 20g/l, 炭酸マンガン 10g/l                         | 2                            | 10         | 1.2                              | -           | ○        | 1.5                     | 100/100   | 100/100                      |
|             | 10 りん酸二水素カルシウム10g/l, オルソリン酸<br>8g/l, 炭酸ストロンチウム4g/l   | 5                            | 10         | 1.6                              | -           | ◎        | 0.8                     | 100/100   | 100/100                      |
| 比<br>較<br>例 | 1 オルソリン酸 10g/l, 炭酸カルシウム5g/l                          | 5                            | 0.5        | 0.03                             | -           | ××       | 7.0                     | 100/100   | 100/100                      |
|             | 2 "  | 30                           | 30         | 12.5                             | -           | ◎        | 0.8                     | 73/100    | 0/100                        |
|             | 3 "  | 5                            | 10         | 1.1                              | 1000°C, 30秒 | ×        | 2.5                     | 100/100   | 70/100                       |
|             | 4 75%りん酸 39.2g/l, 硝酸アルミニウム11.3g/l,<br>塩素酸ナトリウム1.1g/l | 5                            | 30         | 2.4                              | -           | ○        | 2.5                     | 100/100   | 92/100                       |
|             | 5 ピロリン酸 20g/l, ピロリン酸カルシウム20g/l                       | 2                            | 10         | 1.1                              | 180°C, 10秒  | △        | 3.0                     | 100/100   | 85/100                       |
|             | 6 りん酸亜鉛  | -                            | -          | 1.8                              | -           | ×        | 1.5                     | 100/100   | 50/100                       |
|             | 7 りん酸鉄+クロムシーリング                                      | -                            | -          | 0.4<br>(Cr:5.0g/m <sup>2</sup> ) | -           | ×        | 2.0                     | 100/100   | 45/100                       |

一般の塗料試験法に基づくゴパン目試験およびゴパン目エリクセン試験を施し、塗膜の残存割合を調べた。

第1表から明らかなように、本発明の実施例1～10の供試体は、何れも、裸耐食性、塗装後の耐食性および塗料密着性のすべてにおいて優れていた。

これに対して、皮膜の付着量が本発明の範囲を外れて少い比較例1の供試体は裸耐食性および塗装後の耐食性が劣り、逆に本発明の範囲を外れて多い比較例2の供試体は塗料密着性に劣っていた。電解処理後に加熱処理を行なつても、加熱温度がこの発明の範囲を外れて高い比較例3の供試体は裸耐食性、塗装後の耐食性および塗料密着性が全体的にやや劣っていた。

電解処理液の組成が本発明と異なるりん酸-アルミ系の比較例4およびピロリン酸系の比較例5の供試体は、何れも塗装後の耐食性および塗料密着性に劣っていた。従来のりん酸亜鉛処理を施した比較例6およびりん酸鉄処理とクロム-

ト処理を施した比較例7の供試体は、何れも裸耐食性、塗装後の耐食性および塗料密着性に劣っていた。

〔発明の効果〕

以上述べたように、この発明によれば、金属材料の表面に、裸耐食性、塗装後の耐食性および塗料密着性の優れた電解処理皮膜を形成することができる工業上優れた効果をもたらされる。

出願人 日本鋼管株式会社

出願人 日本ペーカライジング株式会社

代理人 潮谷 奈津夫(他1名)